

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04094723
PUBLICATION DATE : 26-03-92

APPLICATION DATE : 10-08-90
APPLICATION NUMBER : 02212698

APPLICANT : CENTRAL GLASS CO LTD;

INVENTOR : TAINAKA MASAHIRO;

INT.CL. : B01D 53/34

TITLE : DRY PROCESS FOR TREATMENT OF WASTE GAS CONTAINING CHLORINE
FLUORIDE

ABSTRACT : PURPOSE: To surely treat waste gas to remove harmful matter and to prevent discharge of harmful matter by bringing the waste gas contg. chlorine fluoride into contact with solid alkali and an adsorbent.

CONSTITUTION: The waste gas to be treated contains chlorine fluoride gas which is used to clean off scales produced by CVD, PVD, etc., in the production process of semiconductors, etc. This waste gas is brought into contact with solid alkali such as soda lime, potassium hydroxide, etc., and with activated carbon and an adsorbent such as zeolite. By this method, most of the harmful gas such as chlorine fluoride can be fixed to the alkali reagent, and a trace amt. of chlorine which does not treated in the first treatment can completely be removed with using a little amt. of adsorbent, and thereby, discharge of harmful matter is prevented.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-94723

⑤ Int. Cl.⁵

B 01 D 53/34

識別記号

1 3 4 C

庁内整理番号

6816-4D

④ 公開 平成4年(1992)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 フッ化塩素を含む排ガスの乾式処理方法

⑰ 特 願 平2-212698

⑱ 出 願 平2(1990)8月10日

⑲ 発 明 者 久 保 昌 弘 山口県宇部市大字西岐波大沢4416-1
 ⑲ 発 明 者 中 川 伸 介 山口県宇部市恩田町1-6-27
 ⑲ 発 明 者 中 野 久 治 山口県宇部市大字東岐波3292-5
 ⑲ 発 明 者 市 丸 広 志 山口県宇部市上宇部643-1
 ⑲ 発 明 者 田 井 中 正 弘 山口県宇部市大字西岐波2695-9
 ⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 社
 ⑲ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

フッ化塩素を含む排ガスの乾式処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) フッ化塩素を含む排ガスを固体状アルカリ
 および吸着剤と接触させることを特徴とするフ
 ッ化塩素を含む排ガスの乾式処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、フッ化塩素を含む排ガスの処理方法
 に関するものである。

[従来技術]

半導体製造、超硬工具製造等の分野を中心に薄
 膜形成プロセスが普及し、CVD装置や真空蒸着、
 スパッタリング装置が多数稼働している。しかし、
 上記種々の装置においては、基板に堆積すべき膜
 物質の一部が炉壁、反応器壁、治具等に付着して
 スケールとなり工程に支障を来すため定期的に
 これらのスケールをクリーニングすることを必要
 としている。従来、炉や反応器を解体して酸によ

る湿式洗浄法で対処していたスケールのクリーニ
 ングに対して、本発明者らは三フッ化塩素等のガ
 スによっておこなう乾式クリーニング法を提案し
 (特開昭64-17857号)、これにより炉や反応器を
 解体することなくスケールの除去をおこなうこと
 が可能となった。また、クリーニング剤、クリー
 ニング生成物ともガス状であるためクリーニング
 作業が大幅に省力化されるところとなった。

該乾式クリーニングにおいて排出されるガスは
 反応生成物である塩素、スケールのフッ化物のほ
 か未反応の三フッ化塩素、不活性ガスとしての窒
 素が主であるが、さらに希釈用の空気等の混合物
 であり、そのまま排出することはできないもので
 ある。しかるに、かかる排ガスの効果的な処理方
 法については、十分な検討がなされていなかった。

そこで本発明者らは、先に排ガスをアルカリと
 亜硫酸塩または重亜硫酸塩との混合水溶液で洗浄
 することを特徴とする湿式除害方法および排ガス
 を、固形中和剤と固形の亜硫酸塩または重亜硫酸
 塩と接触させることを特徴とする乾式除害方法を

開発し、特願平2-10004号として提案した。

[問題点を解決するための具体的手段]

本発明者らは、上記方法の中で特に高濃度のガスを処理できる乾式方法についてさらに検討した結果、固形状のアルカリにより連続的な除害処理を行う際は問題なく処理できるが、一旦処理を中断した後に再び処理を開始した場合、アルカリ充填層通過後のガス中に少量の塩素が存在することを見だし、この除去方法を検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、フッ化塩素ガスを含む排ガスを固形状アルカリおよび吸着剤と接触させることを特徴とするフッ化塩素を含む排ガスの乾式処理方法を提供するものである。

本発明の除害の対象となるフッ化塩素は、 ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 の形で表わされるフッ化塩素である。

これらのガスは、普通前述したようにクリーニング等の処理を行った後であるため、フッ化塩素ガスの他、クリーニング処理により生成した各種

のフッ化物、塩素および不活性ガスを含有する。

このようなガスは、固体状のアルカリ充填層を通過させることにより除害することができる。

この場合に使用する固体状アルカリとしては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物または炭酸塩が挙げられるが、中でもソーダライム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等が好ましく、前記化合物は顆粒状の形で用いることができる。

前記の排ガスが、固体状アルカリ層と接触すると化学反応がおこり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物または塩化物が生成し、充填層中に固定される。

この際の反応は発熱反応であるので、上記反応中は充填層の温度がかなり上昇する。充填層の温度は除害装置単位断面積当りのフッ化塩素ガスの処理流量およびその濃度によって決まるので、除害装置の設計条件に応じた処理流量、濃度条件にて処理する必要がある。即ち、数十vol%という高

濃度の排ガスを直接処理する時は、充填層のガス通過速度を通常数cm/min程度以下にとらなければならないし、希釈ガスの利用が許容される場合は、窒素等の不活性ガスで数vol%に希釈するのが望ましい。

上述したような方法で、フッ化塩素ガスを固形状アルカリと連続的に反応させることにより、これらのガスに含まれるフッ素、塩素、フッ化物等を完全に除害できるものである。

しかし本発明者らは、斯かる原理に基づくフッ化塩素を含む排ガスの除害実験を繰り返して実施するうちに、一旦上記の除害処理を終了休止した後、ひき続いて除害処理を再開した場合、再開後数分程度は除害処理が完全に行われず、数十ppm程度の塩素ガスがアルカリ充填層通過後のガス中に残留してしまうという現象が起きることに気がついた。この現象は除害処理の中断が数分程度の短時間の場合には起こらず、例えば一晩というように長い中断後に起きる。その機構については充分明らかになってはいないが、連続的に処理を継続して

いるような時には発生しない塩素ガスが、長時間休止後再開した時に除害ガス中に認められるという点から、連続処理中断休止によって温度が下がり、フッ素に比べて反応性に劣る塩素の固定化反応が充分進行せず、温度が回復するまでの間除害ガス中に少量でてきたものと考えられる。

この処理中断後の塩素ガスの流出を防止するためには、充填層全体をヒーターで予熱しておくという方法も考えられるが、斯かる方法は装置が大型化し、電力も消費するため設備費、ランニングコストともに負担が増すものであり、実用的であるといえない。

簡単な装置によってこの問題を解決する方法について検討を重ねた結果、アルカリ薬剤と塩素ガス吸着剤をこの順序で組み合わせる使用するのが最も効果的かつコスト的にも有利であり、塩素ガス吸着剤としては活性炭とゼオライトが有効であることを見出したものである。すなわち、本発明の吸着剤としては、活性炭とゼオライト5Aが挙げられる。

斯かる塩素ガス用の吸着剤はアルカリ薬剤に較べて高価でありかつその処理容量も小さいので単独で使用するにはコスト的に不利である。本発明は前段のアルカリ薬剤でフッ化塩素等の有害ガスの大部分を固定化処理し、ここで処理しきれないごくわずかの塩素を少量の吸着剤で完全に取り除く非常に経済的で効率的なシステムを提供するのである。

上述したように本発明の方法により、フッ化塩素を含む排ガスを処理する場合、処理を中断した場合にも常に最終的に排出されるガス中の不純物はフッ素濃度が F_2 として0.5ppm以下、塩素濃度が Cl_2 として0.5ppm以下の値となり、フッ化塩素のクリーニング排ガスを確実にかつ簡単に除害することができるものである。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例 1 ～ 3

ガス出口側に内径50mm、高さ20mmの吸着剤充填部を有する内径400mm、高さ900mmの固定床反応器の吸着充填部に活性炭200gを充填し、さらに反

7

結果を第1表に示すが、いずれも処理後の排ガスはフッ素濃度（ F_2 換算、以下同様の分析値）：0.5ppm以下、塩素濃度（ Cl_2 換算、以下同様の分析値）：0.5ppm以下の値であった。

さらに上記方法による処理を1時間継続した後、排ガスの供給を中断し、窒素ガスにて残ガスを充分追い出し24時間放置し、上記方法と全く同様の操作を繰返し、同様にフッ素濃度および塩素濃度を測定した。

その結果、処理後の排ガスは連続処理時と同様にフッ素濃度：0.5ppm以下、塩素濃度：0.5ppm以下の値であり、本発明の方法により三フッ化塩素、四フッ化珪素、塩素は完全に除害できることがわかった。

実施例 4、5

CVD装置のクリーニングにより発生する可能性のあるガスの1種として、六フッ化タングステンを選び、第1表に示すガス組成を選んで実施例1～3と同様の方法で処理を行ったところ、連続的処理および処理中断後の処理においても、処理

反応器本体には粒径が4～5mmの粒状のソーダライム75Kgを充填して、該容器を種々のガスを排出できるラインに接続し除害用の試験装置とした。

次に、アモルファスシリコンをCVDで基板に析出させる反応容器において、器壁に付着したアモルファスシリコンのスケールを三フッ化塩素ガスで乾式クリーニングした場合の排ガスのモデル組成として第1表に示すような組成に三フッ化塩素、四フッ化珪素、塩素、窒素をそれぞれ混合してテスト用のガスとした。

上記テスト用のガスを、それぞれいずれも反応器の上部より流量10ℓ/minで反応器に導入して2時間連続して処理し、容器通過後のガス中のフッ素および塩素の濃度を分析した。この場合、塩素ガス濃度の分析には、ガステック社製の塩素用検知管を使用、一方フッ素濃度の分析には、処理後のガスをアンモニア水を吸収液とするガス洗浄器中にバブリングさせて吸収させ、この溶液中のフッ素濃度をフッ素イオン電極で分析する方法で測定した。

8

後の排ガスはフッ素濃度：0.5ppm以下、塩素濃度：0.5ppm以下の値であり、本発明の方法により六フッ化タングステンも完全に除害できることがわかった。

比較例 1 ～ 3

吸着剤充填部を有しない外は実施例1～3と全く同様の装置およびテスト用のガスを用いて、実施例1～3と全く同様の方法を実施した。そのガス組成および処理後のガス組成を同じく第1表に示す。

結果からわかるように、最初の連続的処理の後の出口ガス中のフッ素および塩素の濃度は、フッ素濃度：0.5ppm以下、塩素濃度：0.5ppm以下の値であり、完全に除害できるが、一旦中断後に実施例と同様の除害処理を行った場合、処理後の約10～15分間に、比較例1では20ppm、比較例2では50ppm、比較例3では80ppmと塩素ガスが未処理のまま排出されることがわかった。

(以下空白)



第 1 表

実施例 比較例	ガ ス 組 成					処理ガス組成 I		処理ガス組成 II	
	ClF ₃ (vol%)	SiF ₄ (vol%)	Cl ₂ (vol%)	WF ₆ (vol%)	N ₂ (vol%)	F ₂ (ppm)	Cl ₂ (ppm)	F ₂ (ppm)	Cl ₂ (ppm)
実施例 1	1	5	5	—	89	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
実施例 2	5	5	5	—	85	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
実施例 3	10	5	5	—	80	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
実施例 4	5	—	5	5	85	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
実施例 5	10	—	5	5	80	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
比較例 1	1	5	5	—	89	<0.5	<0.5	<0.5	2.0
比較例 2	5	5	5	—	85	<0.5	<0.5	<0.5	5.0
比較例 3	10	5	5	—	80	<0.5	<0.5	<0.5	8.0

注 1) 処理ガス組成 I は、最初に連続除害処理した時のガス組成を示す

注 2) 処理ガス組成 II は、休止後、除害処理再開時のガス組成を示す

注 3) 処理ガス組成 I, II は、いずれも除害対象成分を F₂, Cl₂ 換算で表示

[発明の効果]

本発明の方法によれば、半導体の製造工程等での CVD 法、PVD 法等で生成するスケールを効率よく簡単にクリーニングできるフッ化塩素ガスを用いてクリーニングした後の排ガスを確実に除害処理することができ、有害物質の放出を防ぐことができるものである。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂 本 栄 一

